

10/541844
PCT/KR 2004/000877

RO/KR 16.04.2004
Rec'd PCT/PTO 12 JUL 2005

REC'D 03 MAY 2004

WIPO

PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0024406
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 17일
Date of Application APR 17, 2003

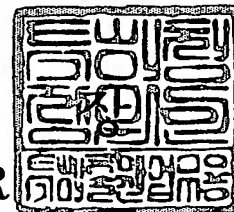
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 04 월 16 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.04.17
【발명의 명칭】	유기실록산 수지 및 이를 이용한 절연막
【발명의 영문명칭】	Organic Siloxane Resins and Insulating Film Using the Same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최범규
【성명의 영문표기】	CHOI, Bum Gyu
【주민등록번호】	730216-1346113
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 381-42 LG사원아파트 7동 107동
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고민진
【성명의 영문표기】	KO, Min Jin
【주민등록번호】	640213-1042416
【우편번호】	305-721
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 105동 1406호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김병로
【성명의 영문표기】	KIM, Byung Ro
【주민등록번호】	680928-1018010

【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 406동 406호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문명선
【성명의 영문표기】	MOON, Myung Sun
【주민등록번호】	711015-2149517
【우편번호】	302-777
【주소】	대전광역시 서구 둔산2동 샘머리아파트 105동 804호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정원
【성명의 영문표기】	KANG, Jung Won
【주민등록번호】	741102-1010813
【우편번호】	139-230
【주소】	서울특별시 노원구 하계동 극동아파트 2동 306호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	남혜영
【성명의 영문표기】	NAM, Hye Yeong
【주민등록번호】	751007-2388219
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 기숙사 신연립 301호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강귀권
【성명의 영문표기】	KANG, Gwi Gwon
【주민등록번호】	750725-1063734
【우편번호】	157-013
【주소】	서울특별시 강서구 화곡3동 1036-19
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
조인제 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 2 면 2,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 9 항 397,000 원

【합계】 428,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 유기 실록산 수지 및 이를 이용한 절연막에 관한 것으로, 1종 이상의 하이드로실란화합물을 포함하는 실란화합물들의 축중합체인 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 형성된 절연막을 건조 및 소성하여 제조한 절연막은 기계적물성 및 저유전성이 우수하여 고집적화 반도체 소자로 적합하게 사용할 수 있는 효과가 있다.

【색인어】

유기실록산 수지, 하이드로실란화합물, 가수분해, 축합반응, 저유전성, 절연막

【명세서】

【발명의 명칭】

유기실록산 수지 및 이를 이용한 절연막(Organic Siloxane Resins and Insulating Film Using the Same)

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 유기실록산 수지 및 이를 이용한 절연막에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 기계적 물성이 우수하면서도 저유전성을 갖는 유기실록산 수지 및 이를 이용한 반도체 소자용 절연막에 관한 것이다.
- <2> 최근 반도체 장치의 집적도가 증가하면서 소자 제작에 사용되는 선평이 급속하게 줄어들고 있다. 일반적으로 반도체 장치의 속도는 게이트의 스위칭 속도와 시그널(signal)의 전달 속도에 비례하고, 시그널의 전달 속도는 배선물질의 저항과 층간 절연막의 정전용량의 곱으로 표시되는 RC 지연(delay)에 의하여 결정된다. 반도체 장치의 디자인 룰(design rule)이 감소할수록, 고밀도 칩상의 속도는 게이트 속도 보다는 RC 지연에 의하여 결정된다. 따라서 고속의 칩을 제조하기 위해서는 낮은 저항의 도체와 유전율이 낮은 절연물질을 사용해야 한다. 이러한 이유로 종래의 알루미늄배선이 구리배선으로 대체되고 있으며, 저유전율의 절연막에 대한 개발이 진행되고 있다. 개발된 저유전성 물질의 사용이 반도체 장치의 속도를 증가시키고, 소비전력 및 금속배선 간의 상호 간섭(cross-talk)을 감소시킨다.

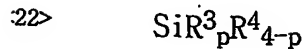
- 한편, 반도체 장치의 층간 절연 재료로는 기상 증착법으로 제조되는 유전상수가 4.0인 SiO_2 를 일반적인 예로 들 수 있으며, 저유전성 물질로 불소가 도핑된 실리케이트(F-SiO_2)가 일부 소자에 적용되고 있다. 그러나 F-SiO_2 의 경우 불소의 함량이 증가함에 따라 열적으로 불안정한 상태가 되어 유전상수를 3.5 이하로 낮추기 어려운 문제점이 있다.
- 최근에 이러한 문제점을 해결하기 위하여 극성이 낮고 열적으로 안정한 여러 가지 유기 고분자 및 무기고분자들이 제시되고 있다. 저유전 상수를 갖는 유기고분자로는 불소를 함유하거나 또는 함유하지 않은 폴리이미드 수지, 폴리아릴렌에테르 수지 및 폴리아로마틱하이드로카본 수지 등이 알려져 있다. 이러한 유기고분자는 대부분 유전상수가 3.0 이하로 저유전성 물질이지만, 대체로 선팅창 계수가 매우 높고, 낮은 유리전이온도로 인하여 고온에서 탄성률이 현저히 저하되는 등의 열적 불안정성을 나타내며, 이러한 열적 불안정성이 반도체 장치의 신뢰성을 저하시킨다. 최근에는 유기실리케이트 고분자 제조시에 졸-겔(sol-gel) 공정을 이용하여 열적으로 불안정한 유기고분자를 개선하고자 하였다. 이는 유기실란을 가수분해와 축합반응시킨 후 경화공정을 통하여 유기실리케이트 막을 형성하는 방법으로서, 이에 의하여 제조된 폴리실세스퀴옥산은 3.0 이하의 비교적 낮은 유전상수를 갖으면서 450°C 의 고온에서 안정하다. 그러나 폴리실세스퀴옥산은 경화공정 중에 발생하는 수축응력으로 $1\mu\text{m}$ 이상의 두께를 갖는 절연막을 형성할 경우 크랙이 발생할 수 있고, 절연막의 유전상수가 2.7 ~ 3.1이므로 향후 반도체 공정에 필요한 2.5 또

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 23-7

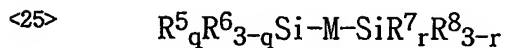
【발명의 구성】

- <11> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 1종 이상의 하이드로실란화합물을 포함하는 실란화합물을 염기 촉매하에서 반응시켜 제조된 축중합체인 유기실록산 수지를 제공한다.
- <12> 상기 실란화합물은 모두 하이드로실란화합물이거나, 또는 하이드로실란화합물 및 하이드로실란화합물 이외의 유기실란화합물로 이루어질 수 있다.
- <13> 상기 하이드로실란화합물이 하기 화학식 1의 실란화합물, 화학식 1로부터 제조된 올리고머 또는 하기 화학식 2의 사이클릭 실록산화합물일 수 있다.
- <14> [화학식 1]
- <15> $H_nSiR^1_{4-n}$
- <16> 상기 화학식 1에서 R^1 은 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 또는 알콕시이고, n 은 1 내지 3인 정수이다.
- <17> [화학식 2]
- <18> $H_k \boxed{SiO}_l (R^2)_{2l-k}$
- <19> 상기 화학식 2에서 R^2 는 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 알콕시이고, k 및 l 은 각각 3 내지 10의 정수이다.
- <20> 상기 하이드로실란화합물 이외의 실란화합물이 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4의 실란화합물임을 특징으로 하는 유기실록산 수지.
- <21> [화학식 3]



<23> 상기 화학식 3에서, R^3 는 각각 독립적으로 불소, 아틸, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R^4 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, p 는 0 내지 3의 정수이다.

<24> [화학식 4]



<26> 상기 화학식 4의 식에서, R^5 및 R^7 는 각각 독립적으로 불소, 아틸, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R^6 및 R^8 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, M 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 페닐렌이고, q 및 r 은 각각 0 내지 3의 정수이다.

<27> 또한, 본 발명은 유기실록산 수지를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 절연막 형성용 조성물을 제공한다.

<28> 또한, 본 발명은 유기실록산 수지를 준비하는 단계; 상기 준비한 유기실록산 수지를 유기용매에 용해하는 단계; 상기 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및 상기 형성된 절연막을 건조 및 소성하는 단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 절연막의 제조방법을 제공한다.

<29> 상기 절연막의 제조방법은 유기실록산 수지를 유기용매에 용해하는 단계 이후에 유기실록산 수지를 용해한 용액에 유기분자, 유기폴리머, 유기테드리머, 물, pH 조정제, 콜로이드상

실리카 및 계면활성제로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 첨가하는 단계를 더 포함하여 이루어질 수 있다.

- <30> 또한, 본 발명은 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 형성된 절연막을 건조 및 소성하여 제조된 유기실록산 수지를 이용한 절연막을 제공한다.
- <31> 또한, 본 발명은 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 형성된 절연막을 건조 및 소성하여 제조되는 유기실록산 수지를 이용한 절연막을 포함하는 전자 장치를 제공한다.
- <32> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <33> 본 발명은 기계적 물성과 절연성이 우수하여 고집적화 반도체 소자용 절연막에 적합하게 적용할 수 있는 유기실록산 수지를 제공함에 특징이 있다.
- <34> 본 발명의 유기실록산 수지는 1종 이상의 하이드로실란화합물을 포함하는 실란화합물들의 축중합체로서, 유기용매에서 1종 이상의 하이드로실란화합물을 포함하는 실란화합물이 염기 촉매하에서 가수분해에 의한 축중합반응하여 제조되는데, 하이드로실란화합물만으로 축중합할 수도 있고, 하이드로실란화합물과 하이드로실란화합물 이외의 유기실란화합물을 축중합하여 제조될 수 있다.
- <35> 본 발명의 유기실록산 수지의 원료가 되는 하이드로실란화합물은 규소에 수소가 하나 이상 화학결합하고 있는 실란화합물로서, 염기 촉매하에서 규소에 결합된 수소의 탈수소화 반응으로 인하여 하이드록시 실란의 농도 및 다양한 구조의 제어를 가능하게 한다. 상기 하이드로실란화합물은 규소에 수소가 하나 이상 화학결합하고 있는 실란화합물이라면 특별히 제한하지

않지만, 하기 화학식 1의 실란화합물, 화학식 1로부터 제조된 올리고머 또는 하기 화학식 2의 사이클릭 실록산화합물이 바람직하다.

<36> [화학식 1]

<37> $H_nSiR^1_{4-n}$

<38> 상기 화학식 1에서 R^1 은 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 또는 알콕시이고, n 은 1 내지 3인 정수이다.

<39> [화학식 2]

<40> $H_k \boxed{SiO}_l (R^2)_{2l-k}$

<41> 상기 화학식 2에서 R^2 는 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 알콕시이고, k 및 l 은 각각 3 내지 10의 정수이다.

<42> 본 발명의 유기실록산 수지에 적합한 하이드로실란화합물 이외의 유기실란화합물은 통상적인 유기실란화합물로서, 수소가 규소에 직접 화학결합하고 있지 않고 가수분해 가능한 관능기를 1개 이상 함유하고 있는 유기실란화합물이 될 수 있으며, 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4의 실란화합물이 바람직하다.

<43> [화학식 3]

<44> $SiR^3_p R^4_{4-p}$

<45> 상기 화학식 3에서, R³는 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R⁴는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, p는 0 내지 3의 정수이다.

<46> [화학식 4]

<47> $R^5_q R^6_{3-q} Si-M-Si R^7_r R^8_{3-r}$

<48> 상기 화학식 4의 식에서, R⁵ 및 R⁷는 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R⁶ 및 R⁸는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, M은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 페닐렌이고, q 및 r은 각각 0 내지 3의 정수이다.

<49> 본 발명의 유기실록산 수지 제조시 상기과 같은 하이드로실란화합물 또는 하이드로실란화합물 및 하이드로실란화합물 이외의 유기실란화합물의 혼합 순서는 특별히 제한하지 않는다. 따라서, 실란화합물 전체 사용량을 처음부터 혼합한 후 축중합할 수도 있고, 전체 사용량 중 하이드로실란화합물 또는 하이드로실란화합물 및 하이드로실란화합물 이외의 유기실란화합물 중에서 특정성분의 일정량을 먼저 축중합시킨 후 나머지를 첨가하여 축중합을 완료할 수도 있다. 게다가, 다른 유기 실록산 수지와 혼합하여 사용할 수도 있다.

<50> 본 발명의 유기실록산 수지는 유기용매하에서 제조되는데, 상기 유기용매는 실란화합물, 물 및 촉매를 적절히 혼합하여 가수분해 및 축합반응을 가능하게 하는 것이면 특별히 제한하지 않지만, n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, 시클로 헥산, 메틸시클로 헥

산 등의 지방족 탄화 수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸 벤젠, 에틸 벤젠, 메틸 에틸 벤젠 등의 방향족 탄화 수소계 용매; 메틸알콜, 에틸알콜, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, 4-메틸 2-펜탄올, 시클로 헥사놀, 메틸사이클로 헥사놀, 글리세롤 등의 알코올계 용매; 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸 n-프로필케톤, 메틸 n-부틸케톤, 시클로헥사논, 메틸사이클로헥사논, 아세틸아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로 퓨란, 에틸에테르, n-프로필에테르, 이소프로필에테르, 디글라임, 디옥신, 디메틸 디옥신, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 디메틸 에테르 등의 에테르계 용매; 디에틸카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 에틸락테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트 등의 에스테르계 용매; 및 N-메틸피롤리돈, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N-에틸포름아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N,N-디에틸아세트아마이드 등의 아마이드계 용매가 바람직하다.

<51> 본 발명의 유기실록산 수지는 가수 분해에 의한 축합반응을 통하여 제조되는데, 상기 반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 첨가한다. 가수분해 축합반응에 적합한 촉매로는 산촉매, 염기촉매, 금속킬레이트화합물 등을 들 수 있으나, 반도체 소자용 절연막에 적용하기 위한 저유전성 유기실록산 수지를 제조하기 위해서는 염기촉매가 바람직하다. 염기촉매의 예로는 알칼리금속화합물, 암모니아, 유기아민, 제4급암모늄화합물 등을 들 수 있다. 상기와 같은 촉매의 첨가량은 반응 조건에 따라 조절하여 사용되는데, 실란화합물 1 몰에 대하여 10몰 이하의 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 촉매의 양이 실란화합물 1 몰에 대하여 10몰을 초과하는 경우에는 낮은 농도에서도 반응 속도가 매우 빨라 분자량 조절이 어렵고, 쉽게 겔이 발생할 우려

가 있다. 또한, 촉매는 유기용매에 미리 용해한 후 첨가할 수도 있고, 가수분해를 위하여 첨가되는 물에 용해 또는 분산시킨 후 첨가할 수도 있다.

<52> 본 발명의 유기실록산 수지는 가수 분해에 의한 축합반응을 통하여 제조되는 바, 상기 가수분해를 위하여 물이 첨가되며, 첨가되는 물의 바람직한 양은 실란화합물의 규소 원자 1몰에 대하여 1몰 이상이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2몰 이상이다. 물을 1몰 미만으로 첨가하는 경우에는 가수분해에 의한 축합반응이 충분하지 않으며, 저유전성 및 기계적 물성이 저하되어 반도체 소자의 절연막에 적용하기에 적합하지 않다. 물의 첨가 방법은 단속적 또는 연속적으로 첨가할 수 있다.

<53> 본 발명의 유기실록산 수지는 가수 분해에 의한 축합반응은 0 내지 100℃의 온도에서 시행하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 축합반응 온도는 0 내지 80℃이다.

<54> 본 발명의 유기실록산 수지의 중량 평균 분자량은 폴리스틸렌 환산분자량으로 5,000 이상, 바람직하게는 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 30,000 이상이다.

<55> 또한, 본 발명은 상술한 바와 같은 유기실록산 수지를 포함하는 절연막 형성용 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 유기실록산 수지 및 용매를 포함하여 이루어지며, 절연막의 목적에 따라 유기분자, 유기폴리머, 유기텐드리머, 물, pH 조정제, 콜로이드상 실리카 및 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 첨가제를 더 포함하여 이루어질 수 있다.

<56> 또한, 본 발명의 유기실록산 수지를 이용한 절연막의 제조방법은 상술한 바와 같은 유기실록산 수지를 준비하는 단계; 상기 준비한 유기실록산 수지를 유기용매에 용해하는 단계; 상기 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및 상기 형성된 절연막을 건조 및 소성하는 단계;를 포함하여 이루어진다. 그리고 상기 제도

방법은 유기 실록산 수지를 유기용매에 용해하는 단계 이후에 유기 실록산 수지를 용해한 용액에 유기분자, 유기폴리머, 유기텐드리머, 물, pH 조정제, 콜로이드상 실리카 및 계면활성제로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 첨가하는 단계를 더 포함하여 이루어질 수 있다.

<57> 상기 유기실록산 수지를 포함하는 절연막 형성용 조성물 및 유기실록산 수지를 이용한 절연막의 제조방법에 있어서, 첨가제들 중 유기분자, 유기폴리머, 유기텐드리머 등의 유기물은 절연막의 밀도를 더욱 낮추고자 할 때 첨가된다. 상기 유기물들은 특별히 제한되지 않지만, 200 내지 450 °C에서 열분해가 가능한 것이 바람직하다. 바람직한 구체적인 예로는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에테르 관능기 분자, 에스테르 관능기 분자, 안하이드라이드 관능기 분자, 카보네이트 관능기 분자, 아크릴 관능기 분자, 사이오 에테르 관능기 분자, 아이소시아네이트 관능기 분자, 아이소시아누레이드 관능기 분자, 설펜 관능기 분자, 설폭사이드 관능기 분자 등을 포함하는 유기분자 또는 유기고분자를 들 수 있다. 또한, 상기 유기분자 또는 유기고분자가 유기 실록산 수지와 반응 할 수 있는 알콕시 실란 관능기를 분자 말단 또는 분자내에 함유할 수 있다.

<58> 또한, 전체 고형분의 농도는 조성물을 구성하는 유기용매의 종류 및 함량에 따라 조절할 수 있다. 절연막의 두께와 보전 안정성면에서 바람직한 전체 고형분의 농도는 2 내지 60 중량%이며, 더욱 바람직하게는 5 내지 40중량%이다.

<59> 본 발명의 유기실록산 수지를 포함하는 절연막 형성용 조성물 및 유기실록산 수지를 이용한 절연막의 제조방법에 있어서, 유기용매는 유기실록산 수지를 제조하기 위하여 사용한 유기용매들을 축중합반응 후 도포성에 나쁜 영향을 미치는 특정

용매, 물 및 반응부산물을 일정량 제거한 후 절연막 형성에 사용할 수 있다. 또한 목적에 따라 반응 후 2차 유기용매를 일정량 첨가할 수도 있으며, 2차 유기용매 첨가 후 특정 유기용매, 물 및 반응부산물을 제거할 수도 있다. 게다가, 유기용매들을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<60> 상기와 같이 유기 실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 실리콘 웨이퍼, SiO₂ 웨이퍼, SiN 웨이퍼, 화합물 반도체, 유리기판, 고분자 기판 등의 기재에 스핀코트법, 침지법, 롤코트법, 스프레이법 등을 이용하여 절연막을 형성한다. 반도체 장치의 다층회로 층간 절연막을 제조하는 경우에는 상기 절연막 형성방법 중 스핀코트법이 바람직하다.

<61> 절연막의 두께는 조성물의 점도 및 스핀코우터의 회전속도를 변화시킴으로서 조절될 수 있으며, 반도체 장치의 다층회로 층간 절연막을 제조하는 경우에는 절연막의 두께가 0.05 내지 2 μ m인 것이 바람직하다.

<62> 절연막을 형성한 후에는 건조공정과 소성공정을 거치는데, 건조공정은 프리-베이킹(pre-bake)공정과 소프트-베이킹(soft-bake)공정으로 이루어진다. 프리-베이킹공정에서는 사용한 유기용매를 서서히 증발시키고, 소프트-베이킹공정에서는 관능기의 일정량을 가교시킨 후 소성공정에서 잔류 관능기를 최종적으로 반응시킨다. 건조공정에서의 온도는 30 내지 350℃가 바람직하고, 소성공정에서의 온도는 350 내지 600℃가 바람직한데, 더욱 바람직하게는 350 내지 500℃이다. 소성온도가 350℃ 미만인 경우에는 유리실리케이트 고분자의 축중합이 완전히 일어나지 않아 막의 강도가 저하되고, 잔류관능기의 존재로 인하여 유전 특성이 저하된다. 또한, 절연막의 열적 안정성과 상기 절연막을 적용하여 제조되는 반도체 소자를 고려할 때 소성온도는 500℃를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

<63> 건조공정과 소성공정은 연속적으로 일정한 속도로 가열시키면서 할 수도 있고, 단속적으로 수행할 수 있다. 단속적으로 수행할 경우 1분 내지 5 시간동안 건조공정을 수행한 후 1분 내지 5 시간동안 소성공정을 수행하는 것이 바람직하다. 가열방법은 질소, 아르곤, 헬륨 등과 같은 불활성 기체분위기, 공기와 같은 산소함유 기체분위기, 진공상태 또는 암모니아 및 수소를 함유하는 기체분위기 하에서 핫플레이트, 오븐, 퍼니스 등을 이용하여 수행할 수 있다. 상기 가열방법은 건조공정과 소성공정에서 모두 같은 방법으로 수행할 수도 있고, 건조공정과 소성공정에서 각기 다른 방법으로 수행할 수도 있다.

<64> 상술한 바와 같이 유기 실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 형성된 절연막을 건조 및 소성하여 제조된 절연막은 저유전성, 저굴절성 및 기계적특성이 우수하기 때문에 LSI, 시스템 LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM, D-RDRAM 등의 반도체 소자용 층간 절연막, 반도체 소자의 표면 코팅막 등의 보호막, 다층배선 기판의 층간 절연막, 액정표시 소자용 보호막, 액정표시 소자용 절연 방지막, 저굴절코팅막 등의 전자 장치에 적합하게 적용된다.

<65> 이하, 하기의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<66> 실시예 1 내지 2 및 비교예

<67> [실시예 1]

<68> 증류수 34.7g 및 에탄올 221.9g의 혼합 용액에 메틸디메톡시실란(methyldimethoxysilane) 1.95g, 트리에톡시실란(Triethoxysilane) 3.02g을 가한 후 촉매로 40% 메틸아민 수용액 1.0g을 첨가하여 60℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응시킨 후 2차 용매인 프로필렌글리콜프로필에테르(propylene glycol propyl ether) 40g을 첨가하고, 회전식감압농축기(rotary

evaporator)로 알코올과 일정양의 유기용매를 제거하여 농축시켰다. 농축시킨 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후, 질소분위기와 430℃의 온도에서 1시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<69> [실시에 2]

<70> 증류수 33.7g 및 에탄올 215.7g의 혼합 용액에 메틸디메톡시실란 2.34g, 트리에톡시실란 2.41g을 가한 후 촉매로 40% 메틸아민 수용액 0.97g을 첨가하여 60℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응시킨 후 2차 용매인 프로필렌글리콜프로필에테르 40g을 첨가하고, 용액 전체 무게가 20g이 될 때까지 회전식 감압농축기로 알코올과 일정양의 유기용매를 제거하여 농축시켰다. 농축시킨 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후, 질소분위기와 430℃의 온도에서 1시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<71> [비교예 1]

<72> 프로필렌글리콜프로필에테르 10g에 메틸트리메톡시실란 3.0g, 및 테트라메톡시실란 1.34g을 넣고, 0.03 N 농도 질산 수용액 3.7g을 첨가하여 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응시킨 후 프로필렌글리콜프로필에테르 40g을 첨가하고, 회전식 감압농축기로 알코올과 일정양의 유기용매를 제거하여 농축시켰다. 농축시킨 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후, 질소분위기와 430℃의 온도에서 1시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<73> 실시에 1 내지 2 및 비교예에 대한 물성 평가

<74> 실시에 및 비교예에서 제조한 절연막에 대한 유전특성 및 기계적 물성을 평가하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<75> 기계적 강도는 2x2인치 실리콘 웨이퍼에 스펀 코팅한 후, 질소분위기와 430℃의 온도에서 1 시간 동안 경화 시킨 후 하지트론(Hysitron Inc.)의 트리보인덴터(TriboIndenter)를 이용하여 측정하였고, 유전상수는 MIS(metal/insulator/semiconductor)소자를 실리콘 웨이퍼(wafer) 위에 제작하고 HP사의 LCR 미터를 이용하여 1Mhz에서 측정하였다.

<76> 【표 1】

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1
기계적 강도 (GPa)	6.0	8.0	7.9
유전율	2.24	2.48	2.80

<77> 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 1종 이상의 하이드로실란화합물을 포함하는 실란화합물을 염기 촉매하에서 반응시켜 제조된 유기실록산 수지를 이용한 실시예들의 절연막은 기계적 특성과, 절연성이 우수함을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<78> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 유기실록산 수지 및 이를 이용하여 제조된 절연막은 기계적 물성 및 유전성이 우수하여 고집적화 반도체 소자용으로 적합한 유용한 발명인 것이다.

<79> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

1종 이상의 하이드로실란화합물을 포함하는 실란화합물들을 염기 촉매하에서 반응시켜 제조된 축중합체인 유기실록산 수지.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

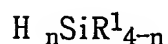
상기 실란화합물이 모두 하이드로실란화합물이거나, 또는 하이드로실란화합물 및 하이드로실란화합물 이외의 유기실란화합물로 이루어짐을 특징으로 하는 유기실록산 수지.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

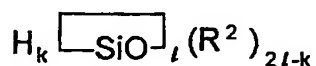
상기 하이드로실란화합물이 하기 화학식 1의 실란화합물, 화학식 1로부터 제조된 올리고머 또는 하기 화학식 2의 사이클릭 실록산화합물임을 특징으로 하는 유기실록산 수지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R¹은 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬, 또는 알콕시이고, n은 1 내지 3인 정수이다.

[화학식 2]



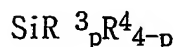
상기 화학식 2에서 R^2 는 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 알콕시이고, k 및 l 은 각각 3 내지 10의 정수이다.

【청구항 4】

제2항에 있어서,

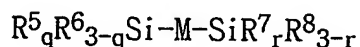
상기 하이드로실란화합물 이외의 실란화합물이 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4의 실란화합물임을 특징으로 하는 유기실록산 수지.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R^3 는 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R^4 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, p 는 0 내지 3의 정수이다.

[화학식 4]



상기 화학식 4의 식에서, R^5 및 R^7 는 각각 독립적으로 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R^6 및 R^8 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, M 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 페닐렌이고, q 및 r 은 각각 0 내지 3의 정수이다.

【청구항 5】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 의한 유기실록산 수지를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 절연막 형성용 조성물.

【청구항 6】

(가) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 의한 유기실록산 수지를 준비하는 단계;

(나) 상기 준비한 유기실록산 수지를 유기용매에 용해하는 단계;

(라) 상기 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및

(마) 상기 형성된 절연막을 건조 및 소성하는 단계;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 유기실록산 수지를 이용한 절연막 제조방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 유기실록산 수지를 유기용매에 용해하는 (나)단계 이후에

(다) 유기실록산 수지를 용해한 용액에 유기분자, 유기폴리머, 유기텐드리머, 물, pH 조정제, 콜로이드상 실리카 및 계면활성제로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 첨가하는 단계를 더 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 유기실록산 수지를 이용한 절연막 제조방법.

【청구항 8】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 의한 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 형성된 절연막을 건조 및 소성하여 제조되는 유기실록산 수지를 이용한 절연막.

【청구항 9】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 의한 유기실록산 수지를 유기용매에 용해한 용액을 기재에 도포하여 형성된 절연막을 건조 및 소성하여 제조되는 유기실록산 수지를 이용한 절연막을 포함하는 전자 장치.

【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.21
【제출인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0024406
【출원일자】	2003.04.17
【심사청구일자】	2003.04.17
【발명의 명칭】	유기실록산 수지 및 이를 이용한 절연막
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0136142-71
【접수일자】	2003.04.17
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 조인제 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원

【보정대상항목】 식별번호 51

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명의 유기실록산 수지는 가수 분해에 의한 축합반응을 통하여 제조되는데, 상기 반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 첨가한다. 가수분해 축합반응에 적합한 촉매로는 산촉매, 염기촉매 등을 들 수 있으나, 반도체 소자용 절연막에 적용하기 위한 저유전성 유기실록산 수지를 제조하기 위해서는 염기촉매가 바람직하다. 염기촉매의 예로는 알칼리금속화합물, 암모니아, 유기아민, 제4급암모늄화합물 등을 들 수 있다. 상기와 같은 촉매의 첨가량은 반응 조건에 따라 조절하여 사용되는데, 실란화합물 1 몰에 대하여 10몰 이하의 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 촉매의 양이 실란화합물 1 몰에 대하여 10몰을 초과하는 경우에는 낮은 농도에서도 반응 속도가 매우 빨라 분자량 조절이 어렵고, 쉽게 겔이 발생할 우려가 있다. 또한, 촉매는 유기용매에 미리 용해한 후 첨가할 수도 있고, 가수분해를 위하여 첨가되는 물에 용해 또는 분산시킨 후 첨가할 수도 있다.

【보정대상항목】 식별번호 52

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명의 유기실록산 수지는 가수 분해에 의한 축합반응을 통하여 제조되는 바, 상기 가수분해를 위하여 물이 첨가되며, 첨가되는 물의 바람직한 양은 실란화합물의 규소 원자 1몰에 대하여 2몰 이상이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5몰 이상이다. 물

을 2몰 미만으로 첨가하는 경우에는 가수분해에 의한 축합반응이 충분하지 않으며, 반응속도가 매우 빨라 분자량 조절이 어렵고, 저유전성 및 기계적 물성이 저하되어 반도체 소자의 절연막에 적용하기에 적합하지 않다. 물의 첨가 방법은 단속적 또는 연속적으로 첨가할 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 66

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2

【보정대상항목】 식별번호 72

【보정방법】 정정

【보정내용】

프로필렌글리콜프로필에테르 10g에 메틸트리메톡시실란 3.0g, 및 테트라메톡시실란 1.34g을 넣고, 0.03 N 농도 질산 수용액 3.7g을 첨가하여 60 ℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응시킨 후 프로필렌글리콜프로필에테르 40g을 첨가하고, 회전식 감압 농축기로 알코올과 일정양의 유기용매를 제거하여 농축시켰다. 농축시킨 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후, 질소분위기와 430℃의 온도에서 1시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

[비교예 2]

증류수 33.7g 및 에탄올 172.5g의 혼합 용액에 메틸트리메톡시실란 (methyltrimethoxysilane) 3.0g, 및 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane) 3.06g을

첨가한 후 40% 메틸아민 수용액 0.97g을 첨가하여 60℃에서 2시간 동안 반응시킨 후 프로필렌글리콜프로필에테르(propylene glycol propyl ether) 40g을 첨가하고, 회전식 감압농축기로 알코올과 일정양의 유기용매를 제거하여 농축시켰다. 농축시킨 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후, 질소분위기와 430℃의 온도에서 1시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 73

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 대한 물성 평가

【보정대상항목】 식별번호 76

【보정방법】 정정

【보정내용】

【표 1】

구분	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2
기계적 강도 (GPa)	6.0	8.0	7.9	6.06
유전율	2.24	2.48	2.82	2.33